

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000159994 A
(43) Date of publication of application: 13.06.2000

(51) Int. Cl C08L 69/00
C08K 3/34, C08K 5/521, C08L 27/12, C08L 33/08, C08L 67/02,
C08L 83/04

(21) Application number: 10334426

(22) Date of filing: 25.11.1998

(71) Applicant: KANEKA FLUCHI CHEM IND CO LTD

(72) Inventor: IBA TOSHIAKI
MATSUMOTO KAZUAKI

(54) FLAME RETARDED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame retarded thermoplastic resin composition excellent in mold stain-proofing property, impact strength, solvent resistance, heat stability, mold-processing property and weather resistance, and also highly flame retarded by using a compound other than compounds containing chlorine or bromine.

SOLUTION: This flame retarded thermoplastic resin

composition is obtained by blending 100 pts.wt. resin mixture consisting of a polycarbonate-based resin/a thermoplastic polyester-based resin in (99/1)-(50/50) weight ratio with 1-20 pts.wt. organic phosphorus-based flame retarding agent consisting of a tri-arylphosphate/an arylphosphate oligomer in (1/9)-(9/1) weight ratio, 0.15-15 pts.wt. copolymer consisting of an olefinic unit, a (meth)acrylic acid alkyl ester unit and a (meth) acrylic acid glycidyl ester unit, and one or more kinds of 0.1-50 pts.wt. silicone, 0.1-100 pts.wt. silicate compound and 0.01-5 pts.wt. fluorine-based resin.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-159994

(P2000-159994A)

(43)公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 69/00
C 08 K 3/34
5/521
C 08 L 27/12
33/08

識別記号

F I
C 08 L 69/00
C 08 K 3/34
5/521
C 08 L 27/12
33/08

テマコード(参考)
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-334426

(22)出願日 平成10年11月25日 (1998.11.25)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 射場 聰明

大阪府摂津市鳥飼西5-2-23

(72)発明者 松本 一昭

大阪府八尾北木の本5丁目111

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

Fターム(参考) 4J002 BB073 BD124 BD144 BD154

CD193 CF032 CF062 CF072

CF082 CF162 CG001 CP034

DJ007 EW046 FD136

(54)【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

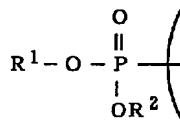
(57)【要約】

【課題】 金型汚染性、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、成形加工性および耐候性にすぐれ、かつ、塩素や臭素を含む化合物以外の化合物で高度に難燃化された熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリカーボネート系樹脂/熱可塑性ポリエステル系樹脂が重量比で99/1~50/50の樹脂混合物100重量部に対して、トリアリールホスフェート/アリールホスフェートオリゴマーが重量比で1/9~9/1の有機リン系難燃剤0.1~20重量部、オレフィン単位、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位および(メタ)アクリル酸グリシルエステル単位からなる共重合体0.1~15重量部、ならびにシリコーン0.1~50重量部、ケイ酸塩化合物0.1~100重量部およびフッ素系樹脂0.01~5重量部の1種以上を配合した組成物にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート系樹脂および(B) 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなり、両者の重量比(A)/(B)が99/1~50/50である樹脂混合物100重量部に対して、(C)(C1)トリアリールホスフェートおよび(C2)アリールホスフェートオリゴマーからなり、両者の重量比(C1)/(C2)が1/9~9/1である有機リン系難燃剤0.1~20重量部、(D)オレフィン単位、アルキル基の炭素数が1~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位および(メタ)アクリル酸グリジルエステル単位からなる共重合体0.1~15重量部、(E)成分として(E1)シリコーン0.1~50重量部、(E2)ケイ酸塩化合物0.1~100重量部および(E3)フッ素系樹脂0.01~5重量部よりなる群から選ばれた1種以上*



(式中、R¹~R³は互いに独立に炭素数6~20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基、R³は炭素数6~30の2価の芳香族基、nは1~16の整数)で表わされる化合物である請求項1または2記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 (B)成分が、アルキレンテレフタレート単位を80重量%以上含有するポリアルキレンテレフタレート系樹脂である請求項1、2または3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩素や臭素を含む化合物以外の化合物で難燃化された熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、金型汚染性、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、成形加工性および耐候性にすぐれ、かつ、従来知られた組成物と比べてさらに高度な難燃性を示す、塩素や臭素を含む化合物以外の化合物で難燃化された難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリカーボネート系樹脂/熱可塑性ポリエステル系樹脂アロイは、ポリカーボネート系樹脂の流動性、耐溶剤性を改良し、かつ熱可塑性ポリエステル系樹脂の耐衝撃性、耐熱性を改良したアロイとしてすぐれた特性を有するため、自動車部品、電気部品、電子部品などに幅広く使用されているが、これらには高い難燃性が要求される。

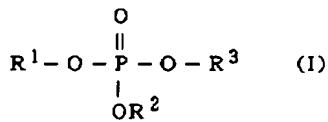
【0003】とくに、近年、製品の火災に対する安全性を確保するため、OA機器や家電製品の成形品には、UL-94 V-0あるいは5VA(米国アンダーライターズラボラトリーグループ)に適合するような高度な難燃性を要求される場合が多い。また、欧州を中心とした環境

*を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (C)成分における(C1)/(C2)の重量比が2/8~8/2である請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

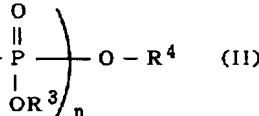
【請求項3】 (C)成分における(C1)成分が、一般式(I):

【化1】



(式中、R¹~R³は互いに独立に炭素数6~20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基)で表わされる化合物であり、(C2)成分が一般式(II):

【化2】



問題に対する関心の高まりから、塩素や臭素を含む化合物を用いずにこのような高度な難燃性を発揮できる組成物が要求されている。

【0004】このような高度な難燃性を塩素や臭素を含む化合物を用いずに樹脂組成物に付与する技術として、有機リン系難燃剤の使用が種々検討されている。たとえば、特開昭64-70555号公報には、ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂とからなる樹脂組成物にグラフト共重合体、モノ系(リン酸残基が1個の)リン酸エステル難燃剤、フッ素化ポリオレフィンを添加する技術が、特開平6-192553号公報には、ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂からなる樹脂組成物にグラフト共重合体、オリゴマー系リン酸エステル難燃剤、フッ素化ポリオレフィンを添加する技術がそれぞれ開示されている。

【0005】しかしながら、このようなポリカーボネート系樹脂/熱可塑性ポリエステル系樹脂アロイにリン酸エステル系難燃剤を添加する場合、モノ系リン酸エステル難燃剤では揮発性が高いため金型汚染性が、オリゴマー系リン酸エステル難燃剤では耐衝撃性、耐候性がそれぞれ低下する。さらに、グラフト共重合体の添加では耐衝撃性は改善されるが、難燃性、熱安定性、耐溶剤性が低下するといった問題もある。

【0006】一方、特開平6-228426号公報には、金型汚染性を改善するためにポリカーボネート系樹脂またはポリフェニレンエーテル系樹脂からなる樹脂組成物に特定の末端置換構造を有するオリゴマー系リン酸エステル難燃剤、モノ系リン酸エステル難燃剤を併用添加する技術が提案されているが、耐衝撃性、耐溶剤性の問題は残る。

【0007】そこで、特開平10-139996号公報

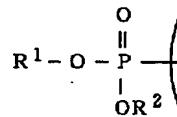
では、ポリカーボネート系樹脂／熱可塑性ポリエステル系樹脂にオリゴマー系リン酸エステル、オレフィン単位とアルキル基の炭素数が1～10である(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる共重合体を添加する技術が開示されている。しかし、この方法では、耐溶剤性は大幅に改良されるものの、耐衝撃性、耐候性は満足のいくものではない。

【0008】本発明の目的は、臭素や塩素を含む化合物を用いずにリン酸エステル系難燃剤を添加することで、ポリカーボネート系樹脂／熱可塑性ポリエステル系樹脂アロイの金型汚染性、耐衝撃性、熱安定性、耐溶剤性、成形加工性および耐候性を改善し、かつ、従来知られた組成物と比較してより高度な難燃性を示す樹脂組成物を得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、ポリカーボネート系樹脂および熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる樹脂混合物に、トリアリールホスフェートおよびアリールホスフェートオリゴマーを特定の比率で併用してなる有機リン系難燃剤、さらにオレフィンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸グリシルエステルとの共重合体、およびシリコーン、ケイ酸塩化合物、フッ素系樹脂よりなる群から選ばれた1種以上の化合物を添加することにより、金型汚染性、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、成形加工性および耐候性がいずれも良好な組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A)ポリカーボネート系樹脂および(B)熱可塑性ポリエステル系樹脂か*



【0014】(式中、R¹～R⁴は互いに独立に炭素数6～20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基、R⁵は炭素数6～30の2価の芳香族基、nは1～16の整数)で表わされる化合物である請求項1または2記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項3)、および(B)成分が、アルキレンテレフタレート単位を80重量% (以下、%という)以上含有するポリアルキレンテレフタレート系樹脂である請求項1、2または3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項4)に関する。

【0015】

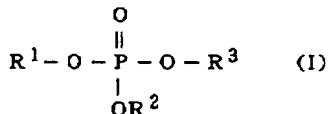
【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A)成分のポリカーボネート系樹脂(以下、ポリカーボネート系樹脂(A)ともいう)は、基本的には、2価以上のフェノール化合物と、ホスゲン、ジフェニルカーボネートのような炭酸ジエステルとを反応させて得られるものである。

【0016】前記2価フェノールとしては、たとえばビ

*なり、両者の重量比(A)/(B)が99/1～50/50である樹脂混合物100重量部(以下、部といふ)に対して、(C)(C1)トリアリールホスフェートおよび(C2)アリールホスフェートオリゴマーからなり、両者の重量比(C1)/(C2)が1/9～9/1である有機リン系難燃剤0.1～20部、(D)オレフィン単位、アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位および(メタ)アクリル酸グリシルエステル単位からなる共重合体0.1～1.5部、(E)成分として(E1)シリコーン0.1～50部、(E2)ケイ酸塩化合物0.1～100部および(E3)フッ素系樹脂0.01～5部よりなる群から選ばれた1種以上を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項1)、(C)成分における(C1)/(C2)の重量比が2/8～8/2である請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項2)、(C)成分における(C1)成分が、一般式(I)：

【0011】

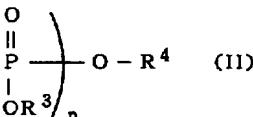
【化3】



【0012】(式中、R¹～R³は互いに独立に炭素数6～20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基)で表わされる化合物であり、(C2)成分が一般式(II)：

【0013】

【化4】



ス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(4-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ナフチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン、2-メチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1-エチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタ

ン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンタン、4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシアリールフルオレン類などがあげられる。また、2価フェノール類以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などがあげられる。これらのうちでも好ましいものとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類などがあげられる。最も好ましいものとしては、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを形成する2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称:ビスフェノールA]があげられる。これらの2価フェノールなどは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0017] また、前記炭酸ジエステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートなどがあげられる。

[0018] 本発明においては、ポリカーボネート系樹脂(A)に、必要に応じて分岐ポリカーボネート系樹脂にするための成分(分岐剤)を含有させることができる。

[0019] 前記分岐ポリカーボネート系樹脂にするために用いられる成分(分岐剤)としては、たとえばフロログルシン、メリト酸、トリメリト酸、トリメリト酸クロリド、無水トリメリト酸、没食子酸、没食子酸n-ブロビル、プロトカテク酸、ビロメリト酸、ビロメリト酸二無水物、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、レゾルシンアルデヒド、イサチニビス(o-クレゾール)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフェニルエーテル、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニル-2-プロパン、2, 2'-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルメタン、1-[(α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル)-3-[(α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼン、1-[(α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル)-4-[(α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロビルベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ヘブテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-ヘブタン、1, 3, 5-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロビルベンジル)-4-イソプロビルフェノール、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロビルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、1, 3-ビス(2', 4'-

ジヒドロキシフェニルイソプロピル) ベンゼン、トリス(4'-ヒドロキシフェニル) -アミル -s -トリアジンなどがあげられる。

【0020】また、場合によっては、ポリカーボネート系樹脂(A)として、ポリカーボネート部と、ポリオルガノシロキサン部とからなるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いてもよい。この際、前記ポリオルガノシロキサン部の重合度は5以上が好ましい。

【0021】このほか、ポリカーボネート系樹脂(A)として、たとえばアジビン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの直鎖状脂肪族2価カルボン酸を共重合モノマーとする共重合体を用いることもできる。

【0022】なお、ポリカーボネート系樹脂(A)の重合時の末端停止剤としては、公知の各種のものを使用することができる。具体的には、1価フェノールとして、たとえばフェノール、p-クレゾール、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、ノニルフェノールなどがあげられる。

【0023】さらに、難燃性を高めるために、リン化合物との共重合体またはリン系化合物で末端封止したポリカーボネート系樹脂(A)を使用することもできる。さらに、耐候性を高めるために、ベンゾトリアゾール基を有する2価フェノールとの共重合体を使用することもできる。

【0024】ポリカーボネート系樹脂(A)の粘度平均分子量は、好ましくは10000~60000であり、さらに好ましくは15000~45000、とくに好ましくは18000~35000である。粘度平均分子量が10000未満では、得られる樹脂組成物の強度や耐熱性などが不充分である場合が多くなり、一方、6000をこえると、成形加工性が不充分である場合が多くなる傾向が生じる。

【0025】ポリカーボネート系樹脂(A)の具体例としては、たとえば後述する実施例で使用しているものなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上を組み合わせて用いる場合の組み合わせ方には限定はない。たとえば、モノマー単位が異なるもの、共重合モル比が異なるもの、および(または)分子量が異なるものが任意に組み合わせられる。

【0026】本発明で用いられる(B)成分である熱可塑性ポリエステル系樹脂(以下、熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)ともいう)は、基本的には2価以上のカルボン酸成分と、2価以上のアルコールおよび(または)フェノール成分とを公知の方法で縮重合することにより得られる熱可塑性ポリエステルである。

【0027】前記2価以上のカルボン酸成分としては、炭素数8~22の2価以上の芳香族カルボン酸、および

これらのエステル形成性誘導体などがあげられる。これらの具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタンアントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、およびこれらのエステル形成能を有する誘導体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでもテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が取り扱い易さ、反応の容易さ、得られる樹脂の物性などにすぐれる点から好ましい。

【0028】前記2価以上のアルコールおよび(または)フェノール成分としては、炭素数2~15の脂肪族化合物、炭素数6~20の脂環式化合物、炭素数6~40の芳香族化合物であって、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物類、ならびにこれらのエステル形成性誘導体などがあげられる。これらの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、デカンジオール、ネオベンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ハイドロキノン、グリセリン、ベニタエリスリトールおよびこれらのエステル形成能を有する誘導体などがあげられる。なかでもエチレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノールが取り扱い易さ、反応の容易さ、得られる樹脂の物性などにすぐれる点から好ましい。

【0029】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)の具体例としては、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリブロビレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリアリレートなどがあげられる。これらのうちではポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

【0030】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)には、前記2価以上のカルボン酸成分ならびに2価以上のアルコールおよび(または)フェノール成分以外に、所望の特性を損わない範囲で、公知の共重合可能な成分が共重合されていてもよい。

【0031】このような共重合可能な成分としては、炭素数4~12の2価以上の脂肪族カルボン酸、炭素数8~15の2価以上の脂環式カルボン酸などのカルボン酸類およびこれらのエステル形成性誘導体があげられる。これらの具体例としては、アジビン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドテカンジカルボン酸、マレイン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキ

サンジカルボン酸などのジカルボン酸およびこれらのエステル形成能を有する誘導体などがあげられる。また、前記共重合成分として、p-ヒドロキシ安息香酸のようなオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体、ε-カブロラクトンのような環状エステルなども使用可能である。さらに、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、ポリ(エチレンオキサイド・ブロビレンオキサイド)ブロックおよび(または)ランダム共重合体、ビスフェノールA共重合エチレンオキシド付加重合体、同ブロビレンオキシド付加重合体、同テトラヒドロフラン付加重合体、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール単位を高分子鎖中に一部共重合させた熱可塑性ポリエステル系樹脂を用いることができる。前記成分の共重合量としては、おおむね20%以下であり、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。

【0032】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)は、アルキレンテレフタレート単位を80%以上、さらには85%以上、とくには90%以上有するポリアルキレンテレフタレート系樹脂であることが、得られる組成物の物性バランス(たとえば成形性)にすぐれる点から好ましい。

【0033】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)の、フェノール/テトラクロロエタン=1/1(重量比)混合溶媒中、25°Cで測定したときの対数粘度(IV)は、0.30~2.00d1/g、さらには0.40~1.80d1/g、とくには0.50~1.60d1/gであるのが好ましい。前記対数粘度が0.30d1/g未満の場合、得られる成形体の難燃性や機械的強度が不充分であることが多く、一方、2.00d1/gをこえると成形流動性が低下する傾向がある。

【0034】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてよい。2種以上を組み合わせて用いる場合の組み合わせ方には限定はない。たとえば、共重合成分やモル比が異なるもの、および(または)分子量が異なるものが、任意に組み合わせられる。

【0035】本発明におけるポリカーボネート系樹脂(A)と熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)との混合比(A)/(B)は、重量比で99/1~50/50、好ましくは95/5~55/45、さらに好ましくは90/10~60/40の範囲である。混合比(A)/(B)が重量比で99/1をこえると、得られる組成物の成形加工性、成形品の耐溶剤性が低下し、50/50未満になると、成形品の耐衝撃性、難燃性が低下する。

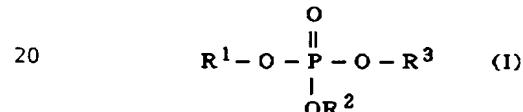
【0036】本発明で用いられる(C)成分である有機リン系難燃剤(以下、有機リン系難燃剤(C)ともいいう)は、(C1)成分であるトリアリールホスフェート(以下、トリアリールホスフェート(C1)ともいう)

と(C2)成分であるアリールホスフェートオリゴマー(以下、アリールホスフェートオリゴマー(C2)ともいう)とを特定の比率で混合したものである。トリアリールホスフェート(C1)およびアリールホスフェートオリゴマー(C2)を特定の比率で混合した有機リン系難燃剤(C)を用いることで、揮発性を有するトリアリールホスフェート(C1)を用いた場合の欠点である金型汚染性と、アリールホスフェートオリゴマー(C2)を用いた場合の欠点である耐衝撃性、成形加工性、耐候性の低下を改善することができる。この結果、臭素や塩素を含む化合物を用いずに高度な難燃性を付与することができるとともに、金型汚染性、耐衝撃性、成形加工性および耐候性を高いレベルでバランスよくすることができる。

【0037】トリアリールホスフェート(C1)は、とくに一般式(I)：

【0038】

【化5】



【0039】(式中、R¹~R³は互いに独立に炭素数6~20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基)で表わされる化合物であることが、熱安定性に優れる点から好ましい。

【0040】前記炭素数6~20のアリール基の具体例としては、たとえばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ナフタセニル基、ヒドロキシナフチル基などがあげられる。

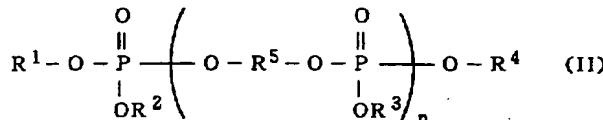
【0041】また、前記アルキル置換されたアリール基としては、たとえば炭素数1~5のアルキル基で置換された炭素数6~20のアリール基、具体的には、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、イソプロビルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基などがあげられる。

【0042】一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、たとえばトリフェニルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジ(イソブロビルフェニル)フェニルホスフェート、フェニルジクレジルホスフェートなどがあげられる。

【0043】アリールホスフェートオリゴマー(C2)は、とくに一般式(II)：

【0044】

【化6】



【0045】(式中、R¹～R⁴は互いに独立に炭素数6～20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基、R⁵は炭素数6～30の2価の芳香族基、nは1～16の整数)で表わされる化合物であることが、熱安定性に優れる点から好ましい。

【0046】一般式(II)における炭素数6～20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基の具体例としては、一般式(I)における炭素数6～20のアリール基またはアルキル置換されたアリール基の具体例と同じものがあげられる。

【0047】また、前記R⁵における炭素数6～30の2価の芳香族基としては、たとえばフェニレン基、メチルフェニレン基、ビフェニレン基などがあげられる。

【0048】一般式(II)で表わされる化合物の具体例としては、たとえばレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジ-2,6-キシリニル)ホスフェートなどがあげられる。

【0049】トリアリールホスフェート(C1)およびアリールホスフェートオリゴマー(C2)の混合比(C1)/(C2)は重量比で1/9～9/1、好ましくは2/8～8/2である。

【0050】前記重量比が1/9未満の場合、耐衝撃性、耐候性が低下し、9/1をこえると、耐衝撃性が低下し、金型汚染性が強くなる。

【0051】有機リン系難燃剤(C)の添加量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)からなる樹脂混合物100部に対し、0.1～20部、好ましくは0.2～15部、さらに好ましくは0.3～10部である。有機リン系難燃剤(C)の添加量が0.1部未満の場合、難燃性や成形加工性の改善効果が充分でなく、20部をこえると、得られる成形品の耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、耐候性の低下や金型汚染性が強くなる。

【0052】本発明で用いられる(D)成分であるオレフィン単位、アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位および(メタ)アクリル酸グリシルエステル単位からなる共重合体(以下、共重合体(D)ともいう)は、本発明の組成物の熱安定性を低下させずに耐衝撃性を改良するとともに耐溶剤性を改良し、さらに耐湿熱性を改良する目的で用いられる成分である。

【0053】共重合体(D)中におけるオレフィン単位と、アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位と、(メタ)アクリル酸グリシ

ジルエステル単位との共重合割合は、全量が100%になるように、オレフィン単位が40～94.9%、さらには50～89%、アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位が5～59.9%、さらには9～49%、(メタ)アクリル酸グリシルエステル単位が0.1～55%、さらには1～41%であるのが好ましい。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位が5%未満では耐衝撃性改良効果に乏しく、59.9%をこえると、成形加工など溶融時の熱安定性が低下する傾向がある。前記(メタ)アクリル酸グリシルエステル単位が0.1%未満では、耐衝撃性改良効果が乏しく、41%をこえると、得られる組成物の成形加工が困難となる傾向がある。前記オレフィン単位が40%未満では、耐溶剤性が低下し、94.9%をこえると、耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0054】共重合体(D)のメルトイントンデックス(MI)値は、190°C、2kg荷重条件(JIS K6730に準拠)において、0.2～1000g/10分、さらには0.3～500g/10分、ことには0.5～300g/10分であるのが好ましい。MI値が0.2g/10分未満では、得られる組成物の成形加工性が低下する傾向があり、1000g/10分をこえると、得られる成形品の耐衝撃性改良効果が低下する傾向がある。

【0055】なお、共重合体(D)における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位中のアルキル基の炭素数は、1～10、好ましくは8以下、さらに好ましくは6以下である。前記アルキル基の炭素数が10をこえると、相溶性が低下し、耐衝撃性改善の効果が小さくなる。

【0056】共重合体(D)は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

【0057】共重合体(D)は、一般的には1種以上のオレフィンと1種以上のアルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと1種以上の(メタ)アクリル酸グリシルエステルとをラジカル重合開始剤の存在下にラジカル重合することにより得られるが、重合方法はこれに限られるものではなく、一般的に知られている公知の種々の重合方法を用いて製造することができる。

【0058】共重合体(D)の製造に用いられるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテンなどの炭素数2～12のオレフィンがあげられる。前記オレフィンは1種で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。前記オレフィンのうちではエチレンが、製造が容易である、耐溶剤性にす

ぐれるなどの点から好ましい。

【0059】また、共重合体(D)の製造に用いられるアルキル基の炭素数が1~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロビルアクリレート、i-ブロビルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロビルメタクリレート、i-ブロビルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてよい。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルのうちでは、メチルアクリレート、エチルアクリレートが、耐衝撃性がすぐれる点から好ましい。

【0060】共重合体(D)の製造に用いられる(メタ)アクリル酸グリシジルエステルはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートであるが、これらは単独で用いてもよく2種を組み合わせて用いてよい。前記(メタ)アクリル酸グリシジルエステルのうちでは、グリシジルメタクリレートが共重合体(D)の製造が容易である点から好ましい。

【0061】前記のごとき共重合体(D)の具体例としては、後述する実施例で使用するもの、エチレン・エチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・エチルメタクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、共重合成分、M1値などの異なるものを2種以上を組み合わせて用いてよい。これらのうちではエチレン・メチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体が、衝撃強度と耐溶剤性とのバランスにすぐれるため好ましい。

【0062】共重合体(D)の添加量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)からなる樹脂混合物100部に対して、0.1~1.5部、好ましくは0.3~1.2部、さらに好ましくは0.5~1.0部である。共重合体(D)の添加量が0.1部未満の場合、耐衝撃性、耐溶剤性改良の効果が小さく、一方、1.5部をこえると、成形加工が困難となるうえ、熱安定性、難燃性の低下が見られる。

【0063】なお、共重合体(D)には、前記オレフィン単位、炭素数が1~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位および(メタ)アクリル酸グリシジルエステル単位が前記共重合割合を満足する範囲で、さらに共重合可能なほかの単量体単位を含有させることができる。前記共重合可能なほかの単量体単位としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物、アクリル酸、メタクリル酸など

の不飽和酸およびこれらのナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などの金属塩化合物、n-フェニルマレイミドなどのマレイミド化合物、ブタジエンなどのジェン系化合物、無水マレイン酸、酢酸ビニルなどからの単量体単位があげられる。これらの単量体単位の共重合割合は、おおむね30%以下である。

【0064】また、共重合体(D)は、必要に応じて、ほかのポリオレフィン系樹脂と併用して用いてよい。併用できる樹脂(D')の例としては、

- ・1種以上のオレフィン単位と、アルキル基の炭素数が1~10の1種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位とからなる共重合体
- ・1種以上のオレフィン単位と、1種以上の(メタ)アクリル酸グリシジルエステル単位とからなる共重合体
- ・1種以上のオレフィン単位と、1種以上の(メタ)アクリル酸グリシジルエステル単位と、酢酸ビニル単位とからなる共重合体
- ・1種以上のオレフィン単位と、アルキル基の炭素数が1~10の1種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位と、一酸化炭素単位とからなる共重合体
- ・各種ポリオレフィン樹脂などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】樹脂(D')の添加量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)からなる樹脂混合物100部に対して、好ましくは1.5部以下、より好ましくは1.0部以下、さらに好ましくは0.6部以下である。

【0066】共重合体(D)の添加量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)からなる樹脂混合物100部に対して、0.1~1.5部、好ましくは0.3~1.2部、さらに好ましくは0.5~1.0部である。前記添加量が0.1部未満の場合、耐衝撃性、耐溶剤性改良の効果が小さく、一方、1.5部をこえると、成形加工が困難となるうえ、難燃性、熱安定性の低下が見られる。

【0067】本発明では、燃焼試験時に生じるドリッピング現象を防止し、薄肉成形体でも高い難燃性を付与するために、(E)成分として(E1)シリコーン(以下、シリコーン(E1)ともいう)、(E2)ケイ酸塩化合物(以下、ケイ酸塩化合物(E2)ともいう)および(E3)フッ素系樹脂(以下、フッ素系樹脂(E3)ともいう)から選ばれた1種以上の化合物が用いられる。(E)成分は(E1)~(E3)成分をそれぞれ単独で用いてもよく、(E1)~(E3)成分の2種を任意に組み合わせて用いてもよく、(E1)~(E3)成分すべてを組み合わせて用いてよい。

【0068】シリコーン(E1)にはとくに制限はなく、たとえばR₁SiO₃、R₂SiO、RSiO₃、(以上の各式中、Rは置換基を有してもよい)飽和もしくは不飽和の1価の炭化水素基、水素原子、ヒドロキ

シル基、アルコキシル基、アリール基、ビニル基、アリル基、もしくはそのほか置換可能な官能基を表わし、複数個のRは、互いに同一でも、異なっていてもよく、Rの一部は、エポキシ基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、メルカブト基、ビニル基、フェノール基、アクリル基、メタクリル基などの反応性基で置換されていてもよい)、S i O₂の各単位、およびこれらの単位が2種以上共重合した単位からなる化学的に結合されたシロキシ単位を有する、液体状、ガム状、ワニス状、粉体状、フレーク状などの重合体があげられる。

【0069】シリコーン(E1)の具体例としては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンおよびポリジフェニルシロキサンなどのR₂S i O₂単位を主たる構成単位とするポリジオルガノシロキサン、ポリジオルガノシロキサンの炭化水素基に含まれる水素原子の一部がエポキシ基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、メルカブト基、ビニル基、フェノール基、アクリル基およびメタクリル基などの反応性基で置換された変性ポリジオルガノシロキサン、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリメチルフェニルシルセスキオキサンなどのR₂S i O₂,₁単位を主たる構成単位とするポリオルガノシルセスキオキサン、R₂S i O₂,₂単位とS i O₂単位とを主たる構成成分とするシリコーン樹脂、ゴム弹性を有するポリオルガノシロキサン系ゴムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上を組み合わせて用いる場合の組み合わせ方にはとくに限定はない。

【0070】シリコーン(E1)の使用量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエスチル系樹脂(B)からなる樹脂混合物100部に対して、0.1～50部であり、好ましくは0.1～40部、さらに好ましくは0.5～30部である。前記使用量が0.1部未満の場合、耐ドリッピング性の不足にともない難燃性が不充分となり、50部をこえると、機械的強度が低下する傾向にあるため好ましくない。

【0071】ケイ酸塩化合物(E2)は、耐ドリッピング性を改善し、難燃性を向上させる効果を有するが、このほかにも、耐熱性や弾性率などの向上をはかることができる。このようなケイ酸塩化合物(E2)は、代表的にはS i O₂単位の化学組成を含む化合物であり、天然物であっても合成されたものであってもよい。形状についてはとくに限定はないが、代表的には粉体状、粒状、針状、板状などである。

【0072】ケイ酸塩化合物(E2)の平均粒径は、0.05～100μm、さらには0.1～50μmのものが好ましい。ケイ酸塩化合物(E2)の平均粒径が0.05μm未満では取り扱いが困難となり、100μmをこえると耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0073】ケイ酸塩化合物(E2)の具体例としては、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸

カルシウム、タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリン、ケイ藻土、スメクタイトなどがあげられる。なかでもマイカ、タルク、カオリンおよびスメクタイトが、組成物の難燃性を画期的に高める効果にすぐれるうえ、成形品としたときの異方性を抑える効果や、耐熱性や機械的強度の向上効果にすぐれるため好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上を組み合わせて用いる場合の組み合わせ方にはとくに限定はない。

【0074】ケイ酸塩化合物(E2)は、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。前記シラン系カップリング剤としては、たとえばエポキシ系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤など、前記チタネート系カップリング剤としては、たとえばモノアルコキシ型カップリング剤、キレート型カップリング剤、コーディネート型カップリング剤などがあげられる。

【0075】ケイ酸塩化合物(E2)の添加量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエスチル系樹脂(B)からなる樹脂混合物100部に対し、0.1～100部、好ましくは0.2～70部、さらに好ましくは0.3～50部である。ケイ酸塩化合物(E2)の添加量が0.1部未満の場合、得られる組成物の難燃性改善効果に乏しく、100部をこえると、得られる組成物の耐衝撃性、熱安定性、表面性が低下するうえ、溶融混練時の樹脂との混練が困難になるなど取り扱いが困難になるため好ましくない。

【0076】フッ素系樹脂(E3)は、フッ素原子を含有する樹脂であり、耐ドリッピング性を改善して難燃性を向上させるために使用される成分である。

【0077】フッ素系樹脂(E3)の分子量は、100万～2000万、さらには200万～1000万が好ましく、平均粒径は700μm以下のが好ましい。ここでいう平均粒径とは、フッ素系樹脂(E3)の一次粒子が凝集して形成される二次粒子の平均粒径のことである。

【0078】また、フッ素系樹脂(E3)の密度と高密度の比(密度/高密度)は6.0以下である。ここでいう密度および高密度とは、JIS-K6891に記載されている方法で測定したものである。

【0079】フッ素系樹脂(E3)は、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などの通常の公知の重合方法により製造することができる。

【0080】フッ素系樹脂(E3)のうちの好ましいものとしては、フッ素化ポリオレフィン樹脂があげられ、その具体例としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン/テトラフ

ルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンなどがあげられる。また、得られる成形品の難燃性などの物性を損わない範囲で、必要に応じて前記フッ素系樹脂の製造に用いる単量体と共重合可能な単量体を共重合させて得られたものを用いてもよい。

【0081】フッ素系樹脂（E3）は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上を組み合わせて使用する場合の組み合わせ方には限定はない、たとえば、種類の異なるものを任意に組み合わせて用いるなどすればよい。

【0082】フッ素系樹脂（E3）の使用量は、ポリカーボネート系樹脂（A）および熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）からなる樹脂混合物100部に対して、0.01～5部、好みくは0.05～4部、さらに好みくは0.1～3部である。前記使用量が0.01部未満の場合、難燃性を向上させる効果が小さく、一方、5部をこえると、成形加工性、耐衝撃性などが低下するため好みくない。

【0083】（E）成分を2種以上組み合わせて用いる場合、各成分の使用量には限定はない、任意に組み合わせることができることができる。

【0084】本発明の樹脂組成物には、さらにはかの熱可塑性あるいは熱硬化性の樹脂、たとえばポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ゴム状重合体強化芳香族ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリサルホン系樹脂などを単独あるいは2種以上を組み合わせて添加してもよい。添加する量としては、本発明の目的が達成される範囲、たとえばポリカーボネート系樹脂（A）および熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）からなる樹脂混合物100部に対して、20部以下が好みしい。

【0085】また、本発明の樹脂組成物をより高性能にするため、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などの酸化防止剤、リン系安定剤などの熱安定剤などを単独でまたは2種以上を組み合わせて添加することが好みしい。さらに必要に応じて、通常よく知られた、安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤、リン系以外の難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤などの添加剤を単独でまたは2種以上を組み合わせて添加してもよい。

【0086】本発明の組成物の製造方法にはとくに限定はない。たとえば、前記成分およびほかの添加剤、樹脂などを乾燥後、単軸、2軸などの押出機のような溶融混練機により溶融混練する方法などにより製造することができる。また、配合剤が液体である場合には、液体供給ポンプなどを用いて押出機に途中添加して製造することもできる。

【0087】本発明の組成物の成形加工法はとくに限定

されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、たとえば射出成形法、ブロー成形法、押出成形法、真空成形法、プレス成形法、カレンダ一成形法などの各成形法が適用できる。

【0088】

【実施例】以下、本発明の組成物を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0089】なお、実施例および比較例で使用した原材料を以下にまとめて示す。

【0090】ポリカーボネート系樹脂（A）

PC（A1）：粘度平均分子量が約23500のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂

PC（A2）：粘度平均分子量が約26500のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂

熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）

PET（B1）：二酸化ゲルマニウムを用いて重合された対数粘度が約0.75d1/gのポリエチレンテレフタレート樹脂

PET（B2）：二酸化ゲルマニウムを用いて重合された対数粘度が0.6であるポリエチレンテレフタレート樹脂

PBT（B3）：二酸化ゲルマニウムを用いて重合された対数粘度が0.85であるポリブチレンテレフタレート樹脂

有機リン系難燃剤（C）

トリアリールホスフェート（C1）

リン酸エステル（C1-1）：トリフェニルホスフェート（大八化学（株）製商品名 TPP、リン含有量9.5%）

リン酸エステル（C1-2）：トリクロレジルホスフェート（大八化学（株）製商品名 TCP、リン含有量8.4%）

リン酸エステル（C1-3）：トリキシレニルホスフェート（大八化学（株）製商品名 TXP、リン含有量7.6%）

アリールホスフェートオリゴマー（C2）

リン酸エステル（C2-1）：レゾルシノールビス（ジ-2,6-キシレニル）ホスフェート（大八化学（株）製商品名 PX-200、リン含有量9.0%）

リン酸エステル（C2-2）：ハイドロキノンビス（ジ-2,6-キシレニル）ホスフェート（大八化学（株）製商品名 PX-201、リン含有量9.0%）

リン酸エステル（C2-3）：ビスフェノールAビス（ジクロレジル）ホスフェート（大八化学（株）製商品名 CR-747、リン含有量8.0%）

共重合体（D）

E/MA/GMA（D1）：エチレン64%、メチルアクリレート30%およびグリシルメタクリレート6%からなるM1が9g/10分のエチレン-メチルアクリ

レートーグリジルメタクリレート共重合体（住友化学工業（株）製商品名 ボンドファースト7M）
E/MA/GMA (D'2) : エチレン6.4%、メチルアクリレート30%およびグリジルメタクリレート6%からなるMIが20g/10分のエチレン-メチルアクリレート-グリジルメタクリレート共重合体（住友化学工業（株）製商品名 ボンドファースト20M）
シリコーン（E 1）
シリコーン（E 1-1）: Si バウダーDC 4-705 1（東レダウコーニングシリコーン（株）製商品名）
ケイ酸塩化合物（E 2）
タルク（E 2-1）: タルカンPK（林化成（株）製の商品名、平均粒径13μm）
マイカ（E 2-2）: A-21S（山口雲母（株）製の商品名、平均粒径20μm）
フッ素系樹脂（E 3）
PTFE（E 3-1）: ポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業（株）製商品名 ポリフロンFA-500）
その他
EEA（D' 1）: エチルアクリレート含有率35%、MIが25g/10分のエチレン-エチルアクリレート共重合体（三井デュポンポリケミカル（株）製商品名 EVAFL EX-EEA A709）
HP-10: ホスファイト系安定剤（旭電化（株）製商品名）
AO-60: フェノール系安定剤（旭電化（株）製商品名）

また、樹脂組成物の評価は下記の方法で行なった。

【0091】[評価方法]

（成形加工性）得られたペレットについて、JIS K-6730に準じ、280°C、2160g荷重でのメルトインデックスの値を測定した。
【0092】（難燃性）得られたペレットを100°Cで4時間乾燥後、射出成形機（型締め圧150t）を用い、シリンダー温度270°C、金型温度50°Cで、厚さ1.6mm、2.5mmの各バー（幅12mm、長さ127mm）、150mm角×厚さ2.5mmの平板を作成して、UL-94規格にしたがい、厚さ1.6mmバーの難燃性をV試験で評価した。この評価で難燃性がV-0の評価であったものについては、UL-94規格にしたがって厚さ2.5mmバーおよび150mm角×厚さ2.5mmの平板を用い、5V試験で難燃性を評価した。

【0093】（耐衝撃性）難燃性の場合と同様にして厚さ3.2mmバーを作成し、ASTM D-256にしたがって、23°Cでノッチ付きIZOD衝撃強度の測定を行ない、評価した。

【0094】（耐溶剤性）難燃性の場合と同様にして厚さ3.2mmバーを作成し、次の（1）、（2）および

（3）の処理を行なった。

【0095】（1）厚さ3.2mmバーに1%曲げ歪みを与える、ガソリン（レギュラーガソリン、日本石油（株）製）を塗布したのち、23°Cの条件下で48時間放置した。

【0096】（2）厚さ3.2mmバーに1%曲げ歪みを与える、サラダ油を塗布したのち、80°Cに保たれたオーブン中で72時間処理した。

【0097】（3）厚さ3.2mmバーに1%曲げ歪みを与える、ジオクチルフタレート（試薬）を塗布したのち、80°Cに保たれたオーブン中で24時間処理した。

【0098】これら（1）、（2）および（3）の処理ののち、表面外観変化を目視観察し、以下の基準で評価した。

○: いずれの試験においても外観変化無し

△: いずれか1つ～2つの試験において、サンプルにクラック発生有り

×: 3つの試験のいずれにおいても、サンプルにクラック発生有り

【0099】（熱安定性）得られたペレットを100°Cで4時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度310°C、成形サイクル3分、金型温度50°Cの条件で、150mm×150mm×2.5mmの板状の成形体を20枚成形し、10枚目～20枚目までの10枚の成形品について、表面外観性を目視観察し、以下の基準で評価した。

○: 外観良好

△: フラッシュ、シルバー、樹脂焼け、変色などによる外観不良が成形品の一部に見られる

×: フラッシュ、シルバー、樹脂焼け、変色などによる外観不良が成形品の全面に見られる

【0100】（金型汚染性）得られたペレットを100°Cで4時間乾燥後、図1に示す金型1を有する射出成形機（型締め圧80t）を用い、シリンダー温度270°C、金型温度40°Cの条件で、150mm角×厚さ3.0mmの平板を40枚成形後、金型1の下部に取り付けた縦4cm×横6cmの入れ子5を目視観察し、以下の基準で評価した。

【0101】なお、図1中、2はランナー、3は成形体、4はガス抜き、6はゴムパッキンであり、ゴムパッキン6で金型1の成形体およびガス抜きを含む部分全体がシールされ、成形時に発生するガスのほぼ全量が集められる（一部は入れ子取り付け部分の溝や突き出しピン部分から逃げる）。

○: 付着物がない

△: 付着物が微量にある

×: 付着物がかなりある

【0102】（耐候性）難燃性の評価方法で使用した150mm角×厚さ2.5mmの平板を用い、55°C、5%条件下、平板に0.35W/m²のキセノン光を3

00時間照射し、キセノン光照射前後の色差測定により△Eを算出した。

【0103】実施例1

PC (A1) 90部、PET (B1) 10部、リン酸エステル (C1-1) 5部、リン酸エステル (C2-1) 2.5部、E/MA/GMA (D1) 4部、タルク (E2-1) 0.5部、PTFE (E3-1) 0.3部、HP-10の0.2部、AO-60の0.2部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を260°Cに設定したペント付き2軸押出機 (TEX44:日本製鋼所 *10

* (株)製商品名のホッパーに供給して溶融押出することにより、樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示す。

【0104】実施例2~20

表1~2に記載の成分を表1~2に記載の量使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、評価した。結果を表1~2に示す。

【0105】

【表1】

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PC (A1)	90	90	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PC (A2)											
PET (B1)	10	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PET (B2)											
PBT (B3)											
リン酸エステル (C1-1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
リン酸エステル (C1-2)											
リン酸エステル (C1-3)											
リン酸エステル (C2-1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
リン酸エステル (C2-2)											
リン酸エステル (C2-3)											
E/MA/GMA (D1)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
E/MA/GMA (D2)											
EEA (D'1)											
シリコーン (E1-1)											
タルク (E2-1)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
マイカ (E2-2)											
PTFE (E3-1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
HP-10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
AO-60	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
難燃性 (1.6mm V)	V-0										
難燃性 (2.5mm 5V)	5VB	5VA									
耐衝撃性 (J/m)	850	830	800	810	820	790	770	830	770	750	750
成形加工性 (g/10分)	8	10	12	12	13	11	12	9	14	16	
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
熱安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
金型汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐候性 (△E)	5.8	5.9	5.8	6.6	8.5	5.7	5.8	5.9	5.7	5.6	

【0106】

【表2】

表 2

実施例番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
組成(部)	PC (A1)	80	80	80	80	90	70	80	85	80
	PC (A2)									80
	PET (B1)	20	20	20	20	10		20	15	
	PET (B2)						30			20
	PBT (B3)								20	
	リン酸エステル (C1-1)	5.0	5.0	2.5	3.0	2.5		5.0	5.0	5.0
	リン酸エステル (C1-2)									
	リン酸エステル (C1-3)									
	リン酸エステル (C2-1)	2.5	2.5	5.0	7.0	2.0	5.0		2.5	2.5
	リン酸エステル (C2-2)									
	リン酸エステル (C2-3)						2.5			
評価結果	E/MA/GMA (D1)		2.0	4.0	6.0	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0
	E/MA/GMA (D2)	4.0								
	EEA (D'1)		2.0				2.0			
	シリコーン (E1-1)							1.0	1.5	2.0
	タルク (E2-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	
	マイカ (E2-2)									
	PTFE (E3-1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
	HP-10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	AO-60	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	難燃性 (1.6mm V)	V-0								
評価結果	難燃性 (2.5mm 5V)	5VA								
	耐衝撃性 (J/m)	700	720	750	480	840	660	770	800	700
	成形加工性 (g/10分)	15	14	10	19	10	18	10	13	15
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	金型汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐候性 (ΔE)	6.1	5.8	6.3	8.6	6.1	6.2	5.8	5.9	5.7

【0107】比較例1～9

表3に記載の成分を表3に記載の量を使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、評価した。結果を表3に示す。ただし、比較例2のみ成形加工が困難であ*

*ったため、試験片作成時の加工温度をほかの例に比べていずれも30°C高くして実施した。

【0108】

【表3】

表 3

比較例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成(部)	PC (A1)	80	80	80	80	80	40	100	90
	PET (B1)	20	20	20	20	20	60		10
	リン酸エステル (C1-1)	5.0		30.0	10.0		5.0	5.0	5.0
	リン酸エステル (C2-1)	2.5		10.0		10.0	2.5	2.5	2.5
	E/MA/GMA (D1)		4.0	4.0	4.0		4.0	4.0	4.0
	EEA (D'1)					4.0			
	タルク (E2-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	PTFE (E3-1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	HP-10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	AO-60	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価結果	難燃性 (1.6mm V)	V-0	notV	V-0	V-0	V-0	V-2	notV	V-0
	難燃性 (2.5mm 5V)	5VA	-	5VA	5VA	5VA	-	-	5VA
	耐衝撃性 (J/m)	100	800	30	500	110	150	80	850
	成形加工性 (g/10分)	20	1	70	17	7	22	55	5
	耐溶剤性	×	○	×	○	○	△	○	×
	熱安定性	×	○	×	○	△	△	○	○
	金型汚染性	○	◎	×	×	◎	○	○	○
	耐候性 (ΔE)	12.9	5.2	19.2	4.1	14.5	9.9	5.8	6.0

(注) 難燃性評価で notV は、UL94規格のランク外であることを示す。

【0109】比較例1では、共重合体(D)を添加していないため、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、耐候性が大幅に低下する。比較例2では、有機リン系難燃剤(C)を添加していないため、難燃性が得られないう

え、流動性が大幅に低下するため射出成形などの成形加工が非常に困難であり、実質上使用できない。比較例3では、有機リン系難燃剤(C)の添加量が本発明の範囲外であるため、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、耐候性

が低下するうえ、金型汚染性が非常に強くなる。比較例4では、有機リン系難燃剤(C)としてトリアリールホスフェート(C1)のみを添加しているため、金型汚染性が大幅に強くなる。比較例5では、有機リン系難燃剤(C)としてアリールホスフェートオリゴマー(C2)のみを添加しているため、耐衝撃性、耐候性が低下する。比較例6では、共重合体(D)として(D)と類似のものを添加しているため、難燃性、耐衝撃性、耐候性が大幅に低下する。比較例7では、ポリカーボネート系樹脂(A)と熱可塑性ポリエスチル系樹脂(B)との混合比率が本発明の範囲外であるため、難燃性や耐衝撃性が低下する。比較例8では、熱可塑性ポリエスチル系樹脂(B)を添加していないため、成形加工性、耐溶剤性が低下する。比較例9では、(E)成分をいずれも添加していないため、難燃性が低下する。

【0110】以上のように、実施例である表1～2と比較例である表3の比較から明らかなように、本発明の組成物は、いずれも難燃性とともに金型汚染性、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、成形加工性および耐候性にお*

26 *いてもすぐれていることがわかる。

【0111】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、塩素や臭素を含む化合物を用いずに難燃化された熱可塑性樹脂組成物の金型汚染性、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、成形加工性および耐候性を改善し、さらに従来知られている組成物と比べて高度な難燃性を示す良好な組成物を提供することができる。これらは工業的に非常に有用である。

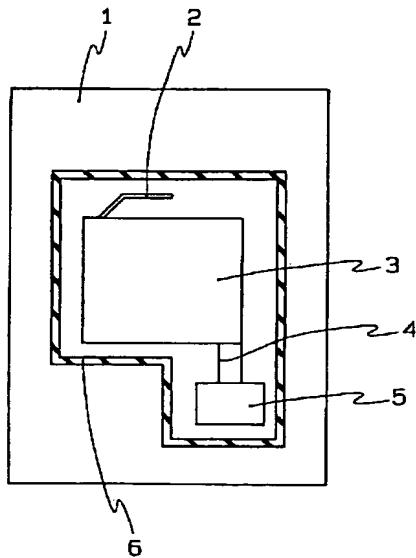
10 【図面の簡単な説明】

【図1】金型汚染性の評価に用いた金型の、成形体を含む金型面を正面からみた概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 金型
- 2 ランナー
- 3 成形体
- 4 ガス抜き
- 5 入れ子
- 6 ゴムパッキン

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.C1.7

C08L 67/02
83/04

識別記号

F I

C08L 67/02
83/04

テーマコード(参考)